



1 / 1 Order Content

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09031394 A

(43) Date of publication of application: 04.02.1997

(51) Int. Cl C09D109/08  
 C09D171/02, D21H 19/56  
 // C09D133/14, C09D175/04

(21) Application number: 07209038  
 (22) Date of filing: 24.07.1995

**(54) COATING MATERIAL FOR COATING PAPER  
AND MANUFACTURE OF COATED PAPER****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a coating material for coating paper that is good in cushioning properties of a coating layer and excellent in glossiness by incorporating a specified water-soluble polymer binder derived from a polyoxyethylene compound and specified temperature-sensitive gelable resin latex.

**SOLUTION:** This coating material for coating paper comprises, as a water-soluble binder, (A) a water-soluble polymer having a number-average molecular weight of 10,000 to 1,000,000 derived from (A<sub>1</sub>) a polyoxyethylene compound having a number-average

(71) Applicant: SANYO CHEM IND LTD

(72) Inventor: OSUMI TATSUYA

molecular weight of 1,000 to 30,000 and (A<sub>2</sub>) a hydroxyl group-reactive compound, and as a resin latex binder, (B) a composition made up of a resin latex wherein the emulsifier content in the aqueous phase is 0.01mmol/g or less and (C) a polymer that can reversibly change between the hydrophilic nature and the lipophilic nature at a certain temperature. The component (A<sub>2</sub>) is, for example, polyisocyanates or polyepoxies, and is reacted with the component (A<sub>1</sub>) to obtain the component (A). As the component (B), various resins, particularly styrene-butadiene resin latexes, are used. As the component (C), a polymer made from a vinyl carboxylic acid ester of an alkylene oxide adduct to a cyclic amine is preferably used because its temperature sensitivity is sharp.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-31394

(43)公開日 平成9年(1997)2月4日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 09 D 109/08	P GU		C 09 D 109/08	P GU
171/02	P L Q		171/02	P L Q
D 21 H 19/56			133/14	P G E
// C 09 D 133/14	P G E		175/04	P H X
175/04	P H X		D 21 H 1/28	A
				審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全11頁)

(21)出願番号	特願平7-209038	(71)出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成7年(1995)7月24日	(72)発明者	大隅辰也 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 紙塗工用塗料および塗工紙の製造方法

(57)【要約】

【課題】 塗工層のクッション性に優れ、白紙光沢、白色度、印刷適性、耐ブリスター性に優れる塗工紙を提供する

【解決手段】 ポリエチレングリコールとヘキサメチレンジイソシアネートとのポリウレタンと、アクリロイルポリオキシプロピレン硫酸エステルN a塩を用いて乳化重合して得られたSBRラテックスと、モルホリノエチルメタクリレート重合体との組成物を含む紙塗工用塗料を用いて塗工紙を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性バインダー及び樹脂ラテックスバインダーを主成分とする紙塗工用塗料において、水溶性バインダーとして 1000~3000 の数平均分子量を有するポリオキシエチレン化合物 (a) と水酸基反応性官能基を有する化合物 (b) から誘導される、1000~10000 の数平均分子量を有する水溶性重合体 (A) を用い、樹脂ラテックスバインダーとして、水相の乳化剤量が、0.01 mmol/g 以下である樹脂ラテックス (B) と一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化する重合体 (C) との組成物を含有することを特徴とする紙塗工用塗料。

【請求項 2】 (B) が、(メタ) アクリロイルオキシ基を有する乳化剤を用いて製造した樹脂ラテックスである請求項 1 記載の紙塗工用塗料。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の紙塗工用塗料を用いることを特徴とする塗工紙の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紙塗工用塗料および塗工紙の製造方法に関し、さらに詳しくは、塗工層のクッション性に優れ、白紙光沢、白色度、印刷適性、耐ブリスター性に優れた塗工紙を与える紙塗工用塗料及びこれを用いる塗工紙の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、塗工紙用塗料には塗料に保水性を付与する等の目的で、デンプン系等の水溶性バインダーが使用されている。また、光沢が高く、印刷適性が良好な塗工紙を与える塗工紙用バインダー組成物としては、アクリルアミド系熱可逆型増粘剤、例えば、ポリN-イソプロピルアクリルアミドと樹脂エマルションからなるもの（特開平 1-1426 号公報）が提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、デンプン系の水溶性バインダーでは、塗工液の保水性が不十分で、塗工後に塗工液が原紙内部に浸透してしまい、十分に嵩高い塗工層を得ることはできなかった。また、ポリN-イソプロピルアクリルアミドを用いても、光沢及び印刷適性がまだ不十分であるという問題があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、塗工層のクッション性に優れ、高度の光沢を有する塗工紙を製造する方法について鋭意検討した結果、水溶性バインダーとして特定の水溶性重合体を用い、樹脂ラテックスバインダーとして、バインダーマイグレーションが起こりにくい、いわゆる感温ゲル化性ラテックスを用いることによって、塗工層のクッション性に優れ、光沢に優れる塗工紙が得られることを見いだし本発明に到達した。

【0005】 すなわち本発明は、水溶性バインダー及び樹脂ラテックスバインダーを主成分とする紙塗工用塗料

10

において、水溶性バインダーとして 1000~3000 の数平均分子量を有するポリオキシエチレン化合物 (a) と水酸基反応性官能基を有する化合物 (b) から誘導される、1000~10000 の数平均分子量を有する水溶性重合体 (A) を用い、樹脂ラテックスバインダーとして、水相の乳化剤量が、0.01 mmol/g 以下である樹脂ラテックス (B) と一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化する重合体 (C) との組成物を含有することを特徴とする紙塗工用塗料およびこれを用いることを特徴とする塗工紙の製造方法である。

20

【0006】 本発明の水溶性重合体 (A) における 1000~3000 の数平均分子量を有するポリオキシエチレン化合物 (a) としては、活性水素を 2 個以上有する化合物【水、多価アルコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサメチレングリコール、ビスヒドロキシメチルベンゼン、グリセリン、トリメチロールプロパン等）、多価フェノール類（ハイドロキノン、カテコール等）、ビスフェノール類（ビスフェノール A、ビスフェノール S 等）、脂肪族多価カルボン酸類（コハク酸、アジピン酸等）、芳香族多価カルボン酸類（フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸等）、脂肪族アミン類（ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ピペラジン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等）、芳香族アミン類（アニリン等）、糖類等（ショ糖等）にエチレンオキシドを付加して得られる化合物が挙げられる。

30

【0007】 (a) の数平均分子量は 1000~3000 である必要があり、好ましくは 5000~25000 である。数平均分子量が 1000 未満であると水溶性重合体 (A) の水溶性が不十分となり、塗料の保水性が不足し、数平均分子量が 30000 を越えると得られる塗工紙の柔軟性が悪くなる。

40

【0008】 また、上記 (a) とともに、水溶性重合体 (A) の分子量を調節する目的で 1 分子中に 1 個の水酸基を有する化合物や、粘度調節の目的で他のポリオール類を併用することができる。1 分子中に 1 個の水酸基を有する化合物としては、1 価のアルコール類（メタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、ベンジルアルコール等）、1 価フェノール類（フェノール等）、活性水素を 1 個有する化合物（1 価のアルコール類、1 価のフェノール類、2 級アミン、1 価カルボン酸等）のアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。他のポリオール類としては、多価アルコール類、多価フェノール類、ビスフェノール類、ポリエステルポリオール類、ポリアミドポリオール類、ポリウレタンポリオール類、エポキシ樹脂、ポリカーボネートポリオール類、ポリオレフィングリコール類及びシリコーン系ポリオール類等が挙げられる。

50

3

【0009】水溶性重合体(A)における水酸基反応性官能基を有する化合物(b)の具体例としては、ポリイソシアネート類(ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等及びこれらの多量体等)、ポリエポキシ化合物(ジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジグリジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリジルエーテル、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル等及び(a)または(b)のポリグリジルエーテル化物等)、多価カルボン酸[コハク酸、アジピン酸、(無水)マレイン酸、ベンゼンジカルボン酸等及び(a)または(b)のポリカルボキシメチル化物等]、メラミン類(トリメチロールメラミン等)及びポリハロゲン化アルカン(ジクロロメタン、ジプロモメタン、ビスクロロメチルベンゼン等)等が挙げられる。

【0010】水溶性重合体(A)の重量平均分子量は、通常、10,000~1,000,000である必要がある。重量平均分子量が10,000未満であると塗料の保水性が不足する結果、塗工時の塗料の原紙への浸透が過剰となり、重量平均分子量が1,000,000を越えると塗料の粘度が高くなりすぎ、塗工しにくくなる。

【0011】水溶性重合体(A)の製法については特に制限されず、(a)及び(b)を30~200℃で0.1~30時間加熱することによって得られる。反応は、溶媒の存在下または非存在下いずれでも行われる。溶媒を使用する場合の溶剤としては、(a)及び(b)に対して不活性なものであれば特に制限はなく、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、キシレン、ジオキサン等が挙げられる。

【0012】前記反応は、必要によって公知の触媒の存在下に行ってよい。触媒としては、有機チタネート化合物[(イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルジ(ラウリルホスファイト)チタネート等]、有機アルミニウム系化合物(アセタルコキシアルミニウムジイソプロピネート等)、有機錫系化合物(ジオクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート等、ジブチル錫スルフィド、ジブチル錫オキシド等)、その他カルボン酸塩(酢酸ナトリウム、カプロン酸亜鉛、オクチル酸鉛、ナフテン酸コバルト等)、有機リン系化合物(トリフェニルホスフィン、モノメチル酸性リン酸エステル等)等が挙げられる。該触媒の使用量は(a)及び(b)との合計量100重量部に対して通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部である。

【0013】本発明において、水溶性バインダーとして、水溶性重合体(A)とともに必要に応じて、カチオ

4

ン化デンプン、酸化デンプン、カゼイン、大豆蛋白、合成蛋白、ポリビニルアルコール、無水マレイン酸系樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等紙塗工用塗料に使用される公知の水溶性化合物を使用することができる。

【0014】本発明における樹脂ラテックス(B)は、水相の乳化剤量が0.01mmol/g(樹脂)以下の樹脂ラテックスである。(B)を構成する樹脂は、各種モノマーの(共)重合体であり、モノマーとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等、N,N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、1-メチルスチレン、酢酸ビニル、ビニルアルコール、ブタジエン、塩化ビニル、イソブレン、クロロブレン、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシポリグリセロール、ビニルアルコール、アリルアルコール、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、ビニルイミダゾール、N-メチロール-ε-カプロラクタム、N-メチロールマレイミド、N-ビニルスルシンイミド、p-アミノスチレン、N-ビニルカルバゾール、2-ビニルビリジン、2-シアノエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、(メタ)アクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、アルキルアリルスルホカハク酸、(メタ)アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステル、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ビニルアニリン、1,1,1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド、1,1-ジメチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、及び、1,1,1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブロビレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン等、ならびにこれらの組合せが挙げられる。

【0015】樹脂ラテックス(B)としては、スチレン-ブタジエン系樹脂、スチレン-アクリル樹脂、アクリ

ル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂あるいはエチレン-酢酸ビニル系樹脂のラテックスが好ましく、特に、スチレン-ブタジエン系樹脂ラテックスが好ましい。

【0016】本発明における樹脂ラテックスパインダーを構成する樹脂ラテックス(B)における水相の乳化剤量は、0.01mmol(ミリモル)/g(樹脂)以下、好ましくは、0.002mmol/g以下であることが必要である。水相の乳化剤量が0.01mmol/gを越えると、重合体(C)の「一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化する」という作用が阻害され、その結果光沢が高く、印刷適性が良好な塗工紙を与える塗工紙用パインダー組成物が得られ難くなる。なお、水相の乳化剤量は樹脂ラテックス(B)中の樹脂分の重量に対して表される。

【0017】水相の乳化剤量は、樹脂ラテックスから樹脂分を除いて得た水相を、液体クロマトグラフィー等で分析し定量することによって求められる。樹脂ラテックスから樹脂分を除く方法としては、例えば、樹脂ラテックスを凍結させた後融解し樹脂成分を凝集固化させて除く方法、遠心分離機によって樹脂分を沈降固化させて除く方法、酸またはアルカリを加えて樹脂成分を沈降固化させて除く方法等が挙げられる。

【0018】水相の乳化剤量が0.01mmol/g以下の樹脂ラテックスを製造する方法としては、例えば、水への溶解度が低い乳化剤を用いてモノマーを乳化重合する方法、ラジカル重合性基を有する乳化剤を使用して乳化重合する方法、水溶性ポリマーを保護コロイドとして使用して乳化重合する方法、有機溶剤中でイオン形成性モノマーを(共)重合したポリマーを合成した後、得られたポリマーを酸またはアルカリで中和し水を加えて乳化し、該溶剤を除去する方法等が挙げられる。

【0019】これらの方法のなかでは、高分子量の樹脂からなるラテックスが得られる点で乳化重合する方法が好ましく、SBRラテックスが通常の条件で容易に得られる点でラジカル重合性基を有する乳化剤(d)を使用して乳化重合する方法が特に好ましい。

【0020】水への溶解度が低い乳化剤としては、HLB値が3~9のもの、例えば、炭素数22以上の脂肪酸のアミンまたはアルカリ金属の塩、炭素数15以上の脂肪族または芳香族アルコールのエチレンオキシド1~6モル付加物等が挙げられる。

【0021】ラジカル重合性基を有する乳化剤(d)としては、例えば、

(1) アニオン系(メタ)アクリル酸エステル類 [CH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CO<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M (式中R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基、mは1~24の整数、Mはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミニウムイオンを示す。) で示されるもの、CH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(R<sub>2</sub>)(OCOR<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>MまたはCH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CONHCH<sub>2</sub>C(R<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>OCOR<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>M (式中R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基、R<sub>3</sub>は炭素数7~21のアルキル基またはアルケニル基、Mはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミニウムイオンを示す。) で示されるもの等]、

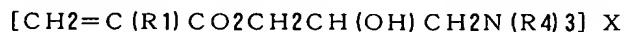
(2) アニオン系(メタ)アクリルアミド類 [CH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CONH(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>M (式中R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基、mは1~24の整数、Mはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミニウムイオンを示す。) で示されるもの、CH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CONHC(H<sub>2</sub>C(R<sub>2</sub>)(OCOR<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>S<sub>0</sub>3MまたはCH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CONHCH<sub>2</sub>C(R<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>OCOR<sub>3</sub>)SO<sub>3</sub>M (式中R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は水素原子またはメチル基、R<sub>3</sub>は炭素数7~21のアルキル基またはアルケニル基、Mはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミニウムイオンを示す。) で示されるもの、CH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CONHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COA(R<sub>4</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M (式中R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基、A<sub>r</sub>は芳香族環、R<sub>4</sub>は水素原子または炭素数1~24のアルキル基、アルケニル基またはアルカル基、Mはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミニウムイオンを示す。) で示されるもの、CH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CONHC(H<sub>2</sub>(AO)pOSO<sub>3</sub>MまたはCH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CONHC(H<sub>2</sub>(AO)pOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M (式中R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基、AOは炭素数2~4のオキシアルキレン基、pは2~200の整数、Mはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミニウムイオンを示す。) で示されるもの等]、

(3) アニオン系スチレン誘導体類 [CH<sub>2</sub>=CHA(r)(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>SO<sub>3</sub>M (式中A<sub>r</sub>は芳香族環、rは4~24の整数、Mはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、またはアミニウムイオンを示す。) で示されるもの、CH<sub>2</sub>=CHA(r)(AO)pSO<sub>3</sub>MまたはCH<sub>2</sub>=CHA(r)(AO)pOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>M (式中A<sub>r</sub>は芳香族環、pは2~200の整数、Mはアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、またはアミニウムイオンを示す。) で示されるもの等]、

(4) 非イオン系(メタ)アクリル酸エステル類 [CH<sub>2</sub>=C(R<sub>1</sub>)CO(EO)POR<sub>3</sub> (式中R<sub>1</sub>は水素原子またはメチル基、EOはオキシエチレン基、pは2~200の整数)]

数、R3は炭素数5～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)で示されるもの、CH<sub>2</sub>=C(R1)CO(PO)p(EO)sOR4またはCH<sub>2</sub>=C(R1)CO(EO)p(PO)sOR4(式中R1は水素原子またはメチル基、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基、p及びsは2～200の整数、R4は水素原子、炭素数1～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)で示されるもの等]、

(5)非イオン系(メタ)アクリル酸アミド類 [CH<sub>2</sub>=C(R1)CONHCH<sub>2</sub>(EO)POR3(式中R1は水素原子またはメチル基、EOはオキシエチレン基、pは2～200の整数、R3は炭素数5～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)で示されるも\*



[式中R1は水素原子またはメチル基、R4は水素原子または炭素数4～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、Xはハロゲン原子、NO<sub>3</sub>、HSO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>またはHCO<sub>3</sub>を示す。]で示されるもの等]、



[式中R1は水素原子またはメチル基、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、pは2～200の整数、R4は水素原子または炭素数4～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、Xはハロゲン原子、NO<sub>3</sub>、HSO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>またはHCO<sub>3</sub>を示す。]で示されるもの等]、

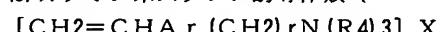
(8)カチオン系(メタ)アクリル酸アミド類 ([CH<sub>2</sub>=C(R1)CONHCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>N(R4)3] X

[式中R1は水素原子またはメチル基、R4は水素原子または炭素数4～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、Xはハロゲン原子、NO<sub>3</sub>、HSO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>またはHCO<sub>3</sub>を示す。]で示されるもの等]、

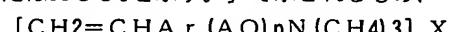


[式中R1は水素原子またはメチル基、AOは炭素数2～4のオキシアルキレン基、pは2～200の整数、R4は水素原子または炭素数4～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、Xはハロゲン原子、NO<sub>3</sub>、HSO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>またはHCO<sub>3</sub>を示す。]で示されるもの等]、

(9)カチオン系スチレン誘導体類 [



[式中Ar是芳香族環、r是4～24的整数、R4是水素原子または炭素数1～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、X是ハロゲン原子、NO<sub>3</sub>、HSO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>またはHCO<sub>3</sub>を示す。]で示されるもの、



[式中Ar是芳香族環、AO是炭素数2～4のオキシアルキレン基、p是2～200的整数、R4是水素原子ま

\*の、CH<sub>2</sub>=C(R1)CONHCH<sub>2</sub>(PO)p(EO)sOR4またはCH<sub>2</sub>=C(R1)CONHCH<sub>2</sub>(EO)p(PO)sOR4(式中R1は水素原子またはメチル基、POはオキシプロピレン基、EOはオキシエチレン基、p及びs是2～200的整数、R4是水素原子または炭素数1～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)で示されるもの等]、

(6)非イオン系スチレン誘導体類 [CH<sub>2</sub>=CHA\_r(EO)POR3(式中Ar是芳香族環、EO是オキシエチレン基、p是2～200的整数、R3是炭素数5～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)で示されるもの等]、

(7)カチオン系(メタ)アクリル酸エステル類 ([CH<sub>2</sub>N(R4)3] X

たは炭素数1～21のアルキル基、アルケニル基またはアラルキル基、X是ハロゲン原子、NO<sub>3</sub>、HSO<sub>4</sub>、CH<sub>3</sub>OSO<sub>2</sub>、(CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>またはHC O<sub>3</sub>を示す。]で示されるもの等]等が挙げられる。

【0022】これらのなかでは、感温ゲル化時により強固なゲルを与えるという点で、カチオン性の(7)～(9)が好ましい。(7)のうち、アニオン基とポリオキシプロピレン鎖とを有する(メタ)アクリレートが特に好ましい。

【0023】樹脂ラテックス(B)の製造に用いられる乳化剤の使用量は通常、樹脂分に対して0.1～20重量%である。

【0024】樹脂ラテックス(B)の樹脂分は、通常20～75%であり、好ましくは、40～60%である。また、樹脂ラテックス(B)の粒子径は、通常10～500nm、好ましくは50～300nmであり、pHは、通常3～12、好ましくは6～10である。粒子径が500nmを越える場合あるいはpHが3未満または12を越える場合には、感温ゲル化性が十分に発揮できない。

【0025】樹脂ラテックス(B)の製造に際しては、公知の重合開始剤が使用される。重合開始剤としては、有機系重合開始剤[パーオキシド類(クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等)、アゾ化合物類(アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレニトリル等)]、無機系重合開始剤[過硫酸塩(過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等)等]等が挙げられる。重合開始剤の使用量は、通常、単量体混合物に対して0.01～5重量%である。

【0026】樹脂ラテックス(B)の製造において、樹脂の分子量、ラテックスのゲル含有量等を調整する目的で公知の連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤としては、α-メチルスチレンダイマー(2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン等)、ターピノーレ

ン、テルビネン、ジベンテン、炭素数8～18のアルキルメルカプタン、炭素数8～18のアルキレンジチオール、チオグリコール酸アルキル、ジアルキルキサントゲンジスルフィド、テトラアルキルチウラムジスルフィド、四塩化炭素、等が挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上を組み合わせて使用できる。連鎖移動剤の使用量は、通常、單量体混合物に対して0～15重量%である。

【0027】なお、還元剤〔ビロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、グルコース、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、L-アスコルビン酸（塩）〕、キレート剤（グリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム等）、pH緩衝剤（トリポリリン酸ナトリウム、テトラボリリン酸カリウム等）等の添加剤を（B）の製造中に含有させてよい。

【0028】本発明における一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化する重合体（C）としては例えば、環状アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物のビニルカルボン酸エステル（e）からなる重合体（C1）、N-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシアルキル（メタ）アクリルアミドからなる重合体（C2）、ポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルモノ（メタ）アクリレートまたはポリアルキレングリコールモノフェニルエーテルモノ（メタ）アクリレートからなる重合体（C3）、ポリエチレングリコールモノアルキルモノビニルエーテルからなる重合体（C4）、ポリエチレングリコールモノフェニルモノビニルエーテルからなる重合体（C5）およびポリエチレングリコールモノアルキルエーテルモノ（ビニルフェニル）エーテルからなる重合体（C6）などが挙げられる。これらのうち、塗布層表面へのバインダー〔樹脂ラテックス（B）中の樹脂〕の移行を抑制する効果が高いという点で、カチオン形成性基を有するもの〔重合体（C1）およびカチオン形成性の化合物を共重合した（C2）（C3）、（C4）、（C5）および（C6）〕が好ましく、特に重合体（C1）がよりシャープな感温性を与えるという点で好ましい。

【0029】重合体（C1）を構成するビニルカルボン酸エステル（e）における環状アミンとしては、アルキレンオキシドが付加するための活性水素を有する環状アミンであれば特に制限はなく、従って、環の内外にアミン性窒素を有していればよい。活性水素基は、アミノ基から由来してもよいし、また水酸基、カルボキシル基など、アルキレンオキシドが付加し得る基であればいずれから由来していてもよい。

【0030】このような環状アミンとしては、例えば、非芳香族性ヘテロサイクリックアミン〔アジリジン環を有するもの（アジリジン、2-メチルアジリジン、2-エチルアジリジンなど）〕、ピロリジン類（ピロリジン、

2-メチルピロリジン、2-エチルピロリジン、2-ピロリドン、スクシンイミド、1, 2-シクロヘキサンジカルボキシミドなど）、ピベリジン類（ピベリジン、2-メチルピベリジン、3, 5-ジメチルピベリジン、2-エチルピベリジン、4-ビペリジノピベリジン、2-メチル-4-ピロリジノピベリジン、エチルピコリコネートなど）、ピベラジン類（1-メチルピベラジン、1-メチル-3-エチルピベラジンなど）、モルフォリン類（モルフォリン、2-メチルモルフォリン、3, 5-ジメチルモルフォリン、チオモルフォリンなど）、ピロリン類（3-ピロリン、2, 5-ジメチル-3-ピロリン、2-フェニル-2-ピロリンなど）、ピラゾリン類（ピラゾリンなど）、イミダゾール類（2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなど）、ピラゾール類（ピラゾール、ピラゾールカルボン酸など）、ピリドン類（ $\alpha$ -ピリドン、 $\gamma$ -ピリドンなど）、および $\varepsilon$ -カプロラクタム、ピリダジノン、ピリダリン、ピリドインなど〕；芳香族ヘテロサイクリックアミン〔2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシ-3, 5-ジターシャリブチルピリジン、2-カルボキシルピリジン、4-ビリジルカルビノール、2-ヒドロキシピリミジン、ピロール、2-フェニルピロールなど〕；芳香族アミン〔アニリン、3-メチルアニリン、N-メチルアニリン、N-イソプロピルアニリンなど〕などが挙げられる。

【0031】これらの環状アミンのうち、好ましいのは、非芳香族性ヘテロサイクリックアミンである。なかでも好ましいのは、ピベリジン類及びモルフォリン類、最も好ましいのは、モルフォリン類である。

【0032】（e）における炭素数5以上の非環状アミンは、アルキレンオキシドが付加するための活性水素を有する炭素数5以上の非環状アミンであれば特に制限はない。例えば、炭素数5以上の1級の脂肪族非環状アミン（ジメチルプロピルアミン、2-エチルプロピルアミン、ペンチルアミン、2, 2-ジメチルプロピルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、イソデシルアミン、ラウリルアミンなど）、炭素数5以上の2級の脂肪族非環状アミン〔メチルプロピルアミン、メチルイソブチルアミン、メチルターシャリブチルアミン、メチルベンチルアミン、メチルヘキシルアミン、メチル（2-エチルヘキシル）アミン、メチルオクチルアミン、メチルノニルアミン、メチルイソデシルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソブチルアミン、エチルブチルアミン、エチルイソブチルアミン、エチルターシャリブチルアミン、エチルベンチルアミン、エチルヘキシルアミン、エチル（2-エチルヘキシル）アミン、エチルオクチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソブチルアミン、プロピルブチルアミン、プロピルイソブチルアミン、プロピルターシャリブチルアミン、プロピルベンチルアミン、

11

プロピルヘキシルアミン、プロピル（2-エチルヘキシル）アミン、プロピルオクチルアミン、イソプロピルブチルアミン、イソプロピルイソブチルアミン、イソプロピルターシャリブチルアミン、イソプロピルベンチルアミン、イソプロピルヘキシルアミン、イソプロピル（2-エチルヘキシル）アミン、イソプロピルオクチルアミン、ジブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジターシャリブチルアミン、ブチルベンチルアミン、ジベンチルアミン、ジシクロヘキシルアミンなど]、が挙げられる。

【0033】炭素数5以上の非環状アミンのうち好ましいのは、炭素数5~8の1級の脂肪族非環状アミンである。

【0034】アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド、及びこの両者の組合せである。

【0035】ビニルカルボン酸エステル（e）におけるアルキレンオキシドの付加モル数は、通常1~50モル、好ましくは1~5モルである。

【0036】（e）は、前記環状アミンまたは炭素数5以上の非環状アミンのアルキレンオキシド付加物とビニルカルボン酸とを反応させることによって得られる。このビニルカルボン酸は、ビニル基とカルボキシル基が直結している必要はなく、例えば、（メタ）アクリル酸、（イソ）クロトン酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸などのラジカル重合性不飽和脂肪族カルボン酸；ビニル安息香酸および2-カルボキシ-4-イソプロペニル-3-ビロリジン酢酸などのラジカル重合性芳香族カルボン酸；ならびにこれらのエステル形成性誘導体（メチルエステル、酸無水物あるいは酸ハロゲン化物）が挙げられる。

【0037】これらのうち、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、ビニル安息香酸、及びこれらのエステル形成性誘導体が好ましく、（メタ）アクリル酸、及び（メタ）アクリル酸のエステル形成性誘導体が特に好ましい。

【0038】重合体（C1）は、ビニルカルボン酸エステル（e）の重合体でも、（e）と他のビニル系モノマー（f）との共重合体でもよいが、（e）を構成単位として50重量%以上含有することが好ましく、さらに好ましくは、70重量%以上含有することである。

【0039】他のビニル系モノマー（f）としては、（f-1）親水性のもの【（e）を除く】、（f-2）親油性ビニルモノマーのものでもよい。

【0040】（f-1）としては、ノニオン性の化合物【ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルオキシポリグリセロール、ビニルアルコール、アリルアルコール、（メタ）アクリルアミド、N-メチル

12

（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ビニル-2-ビロリドン、ビニルイミダゾール、N-メチロール-ε-カプロラクタム、N-メチロールマレイミド、N-ビニルスキンシングイミド、p-アミノスチレン、N-ビニルカルバゾール、2-ビニルビリジン、2-シアノエチル（メタ）アクリレート等】；アニオン形成性の化合物【（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、（メタ）アクリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニル安息香酸、アルキルアリルスルホン酸、（メタ）アクリロイルポリオキシアルキレン硫酸エステル等の酸及びこれらの塩】；カチオン形成性の化合物【N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、ビニルアニリン及びこれらの酸塩】；アミンイミド基を有する化合物【1, 1, 1-トリメチルアミン（メタ）アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-エチルアミン（メタ）アクリルイミド、1, 1-ジメチル-1-（2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル）アミン（メタ）アクリルイミド、1, 1, 1-トリメチルアミン（メタ）アクリルイミド等】が挙げられる。

【0041】（f-2）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、トリメトキシシリルプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート誘導体、N, N-ジブチル（メタ）アクリルアミド、N-シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド等のN-アルキル（メタ）アクリルアミド誘導体、（メタ）アクリロニトリル、スチレン、1-メチルスチレン、酢酸ビニル、ブタジエン、塩化ビニル、ビニルトリメトキシシラン、イソブレン等が挙げられる。

【0042】重合体（C1）は、例えば、特開平6-9848号公報に記載の方法によって得られる。

【0043】重合体（C2）としては、N-アルキルまたはN-アルキレン（メタ）アクリルアミドモノマーの（共）重合体及び該モノマーと前記の他のビニルモノマー（f）との共重合体が挙げられる。

【0044】重合体（C2）を構成するN-アルキル、N-アルキレンまたはN-アルコキシメチル（メタ）アクリルアミドモノマーの具体例としては、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-シクロプロピ

13

ル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリロイルビペリジン、N-（メタ）アクリロイルビロリジン、N-（メタ）アクリロイルヘキサヒドロアゼン、（メタ）アクリロイルモルホリン、N-テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロポキシプロピル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-（2, 2-ジメトキシエチル）-N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-1-メトキシメチルプロピル（メタ）アクリルアミド、N-（1, 3-ジオキソラン-2-イル）-N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-8-アクリロイル-1, 4-ジオキサー8-アザースピロ〔4, 5〕デカン、N-メトキシエチル-N-n-ブロピル（メタ）アクリルアミド、N-（エトキシメチル）（メタ）アクリルアミド、N-（ブロボキシメチル）（メタ）アクリルアミド、N-（ブロキシメチル）（メタ）アクリルアミドあるいはN-（ベンチルオキシメチル）（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

【0045】重合体（C2）は、前記N-アルキル、N-アルキレンまたはアルコキシアルキル（メタ）アクリルアミドモノマーの（共）重合体または前記ビニル系モノマー（f）との共重合体である。（C2）は、例えば、特開平1-14276号公報に記載の方法によって得られる。

【0046】重合体（C3）としては、ポリアルキレングリコールモノアルキルまたはモノフェニルモノ（メタ）アクリレート1種以上の（共）重合体及びコモノマーとの共重合体が挙げられる。コモノマーとしては、前記ビニル系モノマー（f）と同一のものが使用できる。ポリアルキレングリコールモノアルキルまたはモノフェニルモノ（メタ）アクリレートとしては、1価アルコールのエチレンオキシド付加物の（メタ）アクリル酸エステル〔ポリエチレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノブチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノクロヘキシルエーテルモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテルモノ（メタ）アクリレート等〕、1価アルコールのブロビレンオキシド／エチレンオキシドランダムまたはブロック付加物〔（ボリ）オキシプロビレンポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート、（ボリ）オキシプロビレンポリオキシエチレン（ボリ）オキシプロビレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート等〕、ポリオキシエチレン（ボ

14

リ）オキシプロビレンポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルモノ（メタ）アクリレート等〕等が挙げられる。前記ポリアルキレングリコールモノアルキルまたはモノフェニルエーテルモノ（メタ）アクリレート中のポリオキシアルキレン重合度は2～50である。

【0047】重合体（C3）は、例えば、特公平6-23375号公報に記載の方法によって得られる。

【0048】重合体（C4）を構成するポリアルキレングリコールモノアルキルモノビニルエーテルとしては、1価アルコールのエチレンオキシド付加物と塩化ビニルとから得られるビニルエーテル（ポリエチレングリコールモノエチルモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルモノビニルエーテル等）、1価アルコールのブロビレンオキシド／エチレンオキシドランダムまたはブロック付加物と塩化ビニルとから得られるビニルエーテル〔（ボリ）オキシプロビレンポリオキシエチレングリコールモノメチルモノビニルエーテル、（ボリ）オキシエチレン（ボリ）オキシプロビレンポリオキシエチレングリコールモノメチルモノビニルエーテル等〕が挙げられる。重合体（C5）を構成するポリアルキレングリコールモノフェニルモノビニルエーテルとしては、フェノール類のエチレンオキシド付加物と塩化ビニルとから得られるビニルエーテル（ポリエチレングリコールモノフェニルモノビニルエーテル等）が挙げられる。前記ポリアルキレングリコールモノアルキルまたはモノフェニルモノビニルエーテル中のポリオキシアルキレン重合度は2～50である。

【0049】重合体（C4）または（C5）としては、これらのモノビニルエーテル1種以上の（共）重合体及びコモノマーとの共重合体が挙げられる。コモノマーとしては、前記ビニル系モノマー（f）と同一のものが使用できる。

【0050】重合体（C4）または（C5）は、例えば、ジャーナルオブポリマーサイエンス：パートA：ポリマーケミストリー、30巻2407頁（1992年）に記載の方法によって得られる。

【0051】重合体（C6）を構成するポリエチレングリコールモノアルキルモノ（ビニルフェニル）エーテルとしては、1価アルコールのエチレンオキシド2～50モル付加物とビニルフェニルブロミドから得られるもの〔ポリエチレングリコールモノメチルモノ（ビニルフェニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノエチルモノ（ビニルフェニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノブチルモノ（ビニルフェニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノシクロヘキシルモノ（ビニルフェニル）エーテル、ポリエチレングリコールモノ（ビニルフェニル）エーテル等〕が挙げられる。重合体（C6）としては、これらのモノ

(ビニルフェニル)エーテル1種以上の(共)重合体及びコモノマーとの共重合体が挙げられる。コモノマーとしては、前記ビニル系モノマー(f)と同一のものが使用できる。重合体(C6)は、例えば、特公平6-23375号公報に記載の方法と同様の方法で得られる。

【0052】重合体(C)の重量平均分子量は通常1,000~5,000,000、好ましくは、10,000~2,000,000、特に好ましくは100,000~1,000,000である。

【0053】重合体(C)は、一定の温度を境界にして親水性と疎水性が可逆的に変化するが、この親水性と疎水性が変化する温度(転移温度)は、通常15~100°C、好ましくは40~80°Cである。なお、転移温度は、(C)の1%水溶液を徐々に加温していく、その水溶液が白濁またはゲル化し始める温度を測定することによって求められる。

【0054】本発明の方法において、(B)の固形分(樹脂分)と(C)の割合は、重量に基づいて通常20~99.99:0.01~80、好ましくは70~99.99:0.01~30、さらに好ましくは80~99.9:0.1~20である。(C)の割合が0.01重量%未満であると、光沢、印刷適性および発色性の点が不十分となる。

【0055】本発明において(B)と(C)からなる樹脂ラテックスバインダーは、樹脂ラテックス(B)と重合体(C)単独あるいは(C)の水溶液とを、重合体(C)の親水性から疎水性へと変化する温度よりも低い温度で、通常の混合装置(櫛型攪拌翼等)で混合することによって得られる。

【0056】本発明において、紙塗工用塗料100重量部中の、水溶性重合体(A)の使用量は通常、0.1~30重量部であり、(B)と(C)からなる樹脂ラテックスバインダーの使用量は通常、0.1~70重量部である。

【0057】本発明の紙塗工用塗料および塗工紙を製造する方法について述べる。塗工紙は、水溶性重合体(A)および樹脂ラテックス(B)と重合体(C)を混合して作成した樹脂ラテックスに必要に応じて顔料を添加して作成した紙塗工用塗料を、塗工機を用いて塗工用原紙に塗工し、乾燥及び処理することによって得られる。塗料の塗工量は、乾燥後の重量として通常1~50g/m<sup>2</sup>、好ましくは5~25g/m<sup>2</sup>である。

【0058】塗工用原紙としては、特に制限はなく、坪量が35~400g/m<sup>2</sup>の、酸性紙または中性紙の上質紙、中質紙または下級紙が使用される。また、必要に応じて、一般的の紙塗工用塗料または本発明における紙塗工用塗料を予備塗工した塗工紙を塗工用原紙として使用することも可能である。さらに必要に応じてこの予備塗工した紙を前もって平滑化処理を施したものと原紙として使用することも可能である。

【0059】本発明の紙塗工用塗料を製造する方法としては、顔料を顔料分散剤、消泡剤の存在下、分散装置を用いて水に分散し、ピグメントスラリーを得る。次いで、水に溶解された水溶性バインダーを加え、均一化後、樹脂ラテックスバインダー及びその他の添加剤を配合する方法が挙げられる。

【0060】顔料としては、特に制限はなく、各種クレー、カオリン、炭酸カルシウム、サテンホワイト、酸化チタン、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、硫酸カルシウム、タルク、プラスチックピグメント(ステレン系、ステレン/ブタジエン系、ステレン/アクリル系、アクリル系等の樹脂の密実状、中空状、コアシェル状等のビーズ等)等が挙げられる。

【0061】顔料分散剤としては、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ビロリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等が挙げられる。消泡剤としては鉱物油系消泡剤、シリコン系消泡剤等が挙げられる。その他の添加剤としては、潤滑剤、pH調整剤、防腐剤、耐水化剤、印刷適性向上剤、離型剤、光沢付与剤、着色剤、蛍光染料、帶電防止剤等、紙塗工用塗料に用いられる公知の添加剤が挙げられる。

【0062】分散装置としては、ハイスピードミキサー、ケディミル、スピードミル、シグマブレードニーダー、モアハウスミル、リードニーダー等が挙げられる。

【0063】塗工は、塗工機によって一層あるいは多層に分けて行われる。塗工機としては、ロールコーナー、両面同時塗工型コーナー、各種ブレードコーナー、エアナイフコーナー、ロッドコーナー、ブラシコーナー、カーテンコーナー、チャンプレックスコーナー、バーコーナー、グラビアコーナー等を設けたオンマシンあるいはオフマシンコーナーが挙げられる。

【0064】塗工紙は、塗工後、乾燥及び平滑化処理することによって得られる。乾燥及び平滑化処理は、ドライヤーで乾燥した後、スーパーカレンダーで平滑化仕上げしてもよいし、ウェットキャスト法、リウェットキャスト法またはゲル化キャスト法等のいわゆるキャスト仕上げによってもよい。本発明の方法は、キャスト仕上げにおいても、従来のキャスト仕上げの難点の一つであった塗工層の乾燥性が悪いことによる生産性の低さを改善できる。また、高速でキャスト仕上げを行っても、乾燥が不十分で塗工層がドラムに付着するなどのドラムに汚れが発生し難い。従って、本発明の方法は、キャスト仕上げに好適である。

【0065】ドライヤーとしては、赤外線ドライヤー、ドラムドライヤー、エアキャップドライヤー、エアホールドライヤー、エアコンペアドライヤー、及びこれらの組合せが挙げられる。

【0066】乾燥温度はドライヤーの種類によって種々変化するがドライヤー内部の温度は通常50~1100°Cである。

17

【0067】平滑化処理は、通常のカレンダー（スーパーカレンダー、グロスカレンダー、ソフトカレンダー、マシンカレンダー等）をオンマシンあるいはオフマシンで用いることによって行うことができ、キャストドラムによって行うともできる。処理圧力、温度は特に制限ではなく、ニップ圧は通常20～300kg/cm、温度は通常室温～250℃で行われる。加圧ニップ数は、通常1～15である。また、仕上げ後の途工紙の調湿、加湿のためにロールによる水塗り装置、静電加湿装置、蒸気加湿装置等を前記カレンダーとともに配置することもできる。

## 【0068】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中の部は重量部である。

## 製造例1

ポリエチレングリコール（数平均分子量20000）200部、ポリエチレングリコール（数平均分子量1000）10部およびヘキサメチレンジイソシアネート3.4部を160℃で5時間反応させ、数平均分子量6000の水溶性重合体1を得た。

## 【0069】製造例2

ポリエチレングリコール（数平均分子量20000）100部、ポリエチレングリコール（数平均分子量4000）4部、エチレングリコールジグリシジルエーテル5.2部及びトリフェニルホスフィン0.001部を160℃で15時間反応させ、数平均分子量89,000の水溶性重合体2を得た。

## 【0070】製造例3

攪拌機、滴下ポンベ、窒素ガス導入管、温度計を備えた加圧反応容器にラジカル重合性基を有する乳化剤としてアクリロイルオキシポリオキシプロピレン（重合度=12）硫酸エステルNa塩10部、水102部、スチレン45部、メチルメタクリレート9部、メタクリル酸4部、過硫酸ナトリウム1部およびラウリルメルカプタン0.2部を仕込み、攪拌下、系内を窒素ガスで置換後、滴下ポンベからブタジエン37部を圧入し、50℃で30時間、85℃で5時間反応させた。水酸化ナトリウム水溶液でpH8.5に調整し、減圧下未反応モノマーをストリッピングすることによって、SBR系樹脂ラテックス1（固形分47.9%、以下SBR1という）を得た。SBR1の水相の乳化剤量は0.0003mmol/g（樹脂）であった。

## 【0071】製造例4

製造例6と同様にして、スチレン50部、メチルメタクリレート4部、メタクリル酸4部、アクリロニトリル5部、ブタジエン32部及びメタクリロイルオキシポリオキシプロピレン（重合度=9）硫酸エステルNa塩10部から、SBR系樹脂ラテックス2（固形分48.3%、以下SBR2という）を得た。SBR2の水相の乳

10

化剤量は、0.0005mmol/g（樹脂）であった。

## 【0072】製造例5

乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸Na【三洋化成工業（株）製IMI-MMON-7】10部を用いた以外は製造例6と同様にして、比較のためのSBR系樹脂ラテックス3（固形分48.2%、以下SBR3という）を得た。SBR3の水相の乳化剤量は、0.1mmol/g（樹脂）であった。

## 【0073】製造例6

2-モルホリノエチルメタクリレート（モルホリンのエチレンオキシド1モル付加物とメタクリル酸とのエステル）100部及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.1部をアンプルに加え、凍結脱気後密閉し、50℃で8時間重合させて、増粘剤1を得た。

## 【0074】製造例7

2-（2-モルホリノエトキシ）エチルメタクリレート（モルホリンのエチレンオキシド2モル付加物、メタクリル酸とのエステル）90部と、メチルメタクリレート10部及び2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）0.1部をアンプルに加え、凍結脱気後密閉し、60℃で8時間重合させて、増粘剤2を得た。

## 【0075】実施例1～5、比較例1～2

水25部、分散剤【サンノブコ（株）製SNディスパーサント5040】0.3部、水酸化ナトリウム0.1部、消泡剤【サンノブコ（株）製ノブコDF122】0.1部とともに、2級クレー40部および炭酸カルシウム10部からなる顔料組成物をディスパーで、200回転で30分間分散混合し、この分散液に、製造例1で得た水溶性重合体1の30%水溶液6部、 $\alpha$ 化リン酸化デンプン（30%水溶液）2.3部を加え、さらに、製造例3で得たSBR1を14部及び製造例6で得た増粘剤1の40%水溶液0.07部を配合して得た樹脂ラテックスバインダー組成物1を14.1部、及び適量の水を加え均一混合し、濃度4.5重量%の紙塗工用塗料1を得た。前記と同様の操作をして、増粘剤1の代わりに増粘剤2を用いて紙塗工用塗料2を、SBR1の代わりにSBR2を用いて紙塗工用塗料3を、水溶性重合体1の代わりに水溶性重合体2を用いて紙塗工用塗料4を、水溶性重合体1の代わりに水溶性重合体2を用いて紙塗工用塗料4を、水溶性重合体1の代わりに水溶性重合体2を用いて紙塗工用塗料5を、それぞれ得た。また、SBR1の代わりにSBR3を用いて紙塗工用塗料6を、水溶性重合体1の代わりに $\alpha$ 化リン酸化デンプンを用いて比較のための紙塗工用塗料7を、それぞれ得た。

【0076】各紙塗工用塗料1～7を、58g/m<sup>2</sup>の中質紙にドライ塗工量約10g/m<sup>2</sup>でバーコーターを用いて片

50

19

面塗工し、150℃の循風乾燥機中で30秒間乾燥後、もう一方の面を同様に塗工・乾燥し、裁断した。その後、ミニスーパークレンダーで、処理（温度60℃、二ッ普圧9.0kg/cm<sup>2</sup>、通紙各面1回）して塗工紙1~7を

\*それぞれ作成し、各塗工紙の諸物性を測定した。結果を表1に示す。

(0077)

【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
塗工カラーパン号	1	2	3	4	5	6	7
白紙光沢 (%)	67	69	68	71	70	54	66
印刷光沢 (%)	76	75	78	79	77	64	71
耐ブリスター性 (°C)	270	280	270	280	280	220	250

【0078】印刷試験；明製作所（株）製R I印刷機でオフセット用インキをベタ塗りした。光沢；東京電色（株）製グロスマーターで75°光沢を測定した。ドライビック；R I印刷機でピッキングテスト用インクによって印刷面のピッキングの程度を目視判定した。5段階評価で5が最も良い水準。耐ブリスター性；塗工紙の両面にR I印刷機でオフセット用インキをベタ塗りし、25°C、湿度60%で24時間調湿後、温調したシリコーンオイル中に素早く浸漬し、ブリスター発生の有無を目視

判定した。プリスターが発生する最低温度を示した。

[0079]

**【発明の効果】**本発明の紙塗工用塗料は、塗工紙にクリッショニ性に優れる塗工層を与える結果、白紙光沢、白色度、印刷適性、耐ブリスター性に優れた塗工紙を与える。1度塗りの塗工紙や2度塗り塗工紙の上塗り用に使用し、特にグラビア印刷用塗工紙および輪転オフセット印刷用塗工紙の製造に有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**